第六章 群论

6.1 群论基础

1 群的定义

设 G 是一些元素的集合，$G = \{g_0, g_1, \ldots, g_i, \ldots\}$. 在 G 中定义了乘法运算，如果 G 对这种运算满足下面四个条件：

(1) 有唯一的单位元 e. $e \in G$, 对任意 $f \in G$, 都有

$$ef = fe = f$$

(2) 封闭性. 对任意 $f, g \in G$, 若 $fg = h$, 必有 $h \in G$.

(3) 结合律. 对任意 $f, g, h \in G$, 都有

$$(fg)h = f(gh)$$

(4) 逆元素. 对任意 $f \in G$, 有唯一的 $f^{-1} \in G$，使

$$ff^{-1} = f^{-1}f = e,$$

则称 G 为一个群. e 称为群 G 的单位元，f^{-1} 称为 f 的逆元素。有限群中群元素的数目称为群的阶。

2 群的乘法表

二阶群

G_2	E	A
E	E	A
A	A	E

三阶群

G_3	E	A	B
E	E	A	B
A	A	B	E
B	B	E	A

(i) 若 $AA = A^2 = E$ -> $BB = B^2 = E$; -> $AB = B$ -> $A = E$（不合理）

(ii) 若 $AA = A^2 = B$, $AB = AA^2 = A^3 = E$; $BA = E$, $BB = A$.

G_3	E	A	A^2
E	E	A	A^2
A	A	A^2	E
A^2	A^2	E	A

— 循环群

$G = \{ X, X^2, X^3, \ldots, X^n = E\}$

— Abel 群 $AB = BA$.

四阶群

(i) 四阶循环群

$X = A \quad X^2 = B \quad X^3 = C \quad X^4 = E$

$G_4^{(1)}$	E	A	B	C
E	E	A	B	C
A	A	B	C	E
B	B	C	E	A
C	C	E	A	B

(ii)

$G_4^{(2)}$	E	A	B	C
E	E	A	B	C
A	A	E	C	B
B	B	C	E	A
C	C	B	A	E

Ex1 构造五阶群的乘法表。

3 子群

在 $G_4^{(2)}$中，子集：{E, A}; {E, B}; {E, C} 构成较小的群——子群。

定理： g 阶群 G 的任意子群 H, 它的阶 h 必为 g 的除数。即，$g = hn$, n 为整数。

如：G_6的子群的阶是：6 和 1，2，3。

4 类

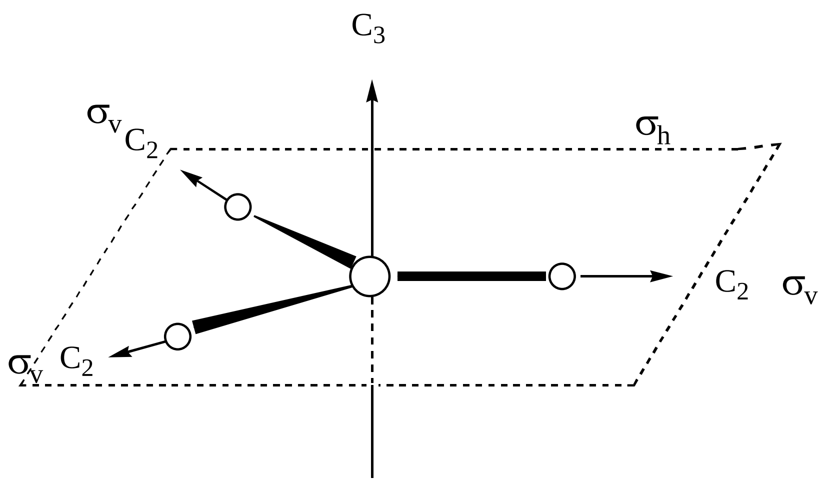
若　$A = X^{-1}BX$, 称 A 和 B 共轭。若 A 和 B 及 C 共轭，则 B 与 C 共轭。相互共轭的元素完整集合称为群的类。

所有类的阶必定是群阶的整数因子。

Ex 2 把 G_3, $G_4^{(1)}$, $G_4^{(2)}$, G_5群的元素整理成类。

6.2 对称点群

1 对称元素与对称操作



AB_3

对称元素	对称操作
1． 平　面	通过平面的反映
2． 对称中心或反演中心	通过中心的反演
3． 真　轴	绕轴的转动
4． 非真轴	绕轴的转动-随之在垂直于转轴的平面中反映

对称面 (σ)： 对称操作：σ，$\sigma^2 = E$；$\sigma^{2k} = E$, $\sigma^{2k+1} = \sigma$. (1 个操作)

σ_v, σ_h, σ_d

反演中心 (i): 对称操作：i，$i^2 = E$；$i^{2k} = E$, $i^{2k+1} = i$. (1 个操作)

对称轴(C_n): 对称操作：$C_n, C_n^2, C_n^3, \ldots, C_n^n = E$. (n 个操作)

$C_2, C_3, C_4, \ldots$

非真轴 (S_n): 对称操作：$S_n = C_n\sigma_h = \sigma_h C_n$

n 为偶数：$S_n, S_n^2, S_n^3, \ldots, S_n^n = C_n^n\sigma_h^n = E$. (n 个操作)

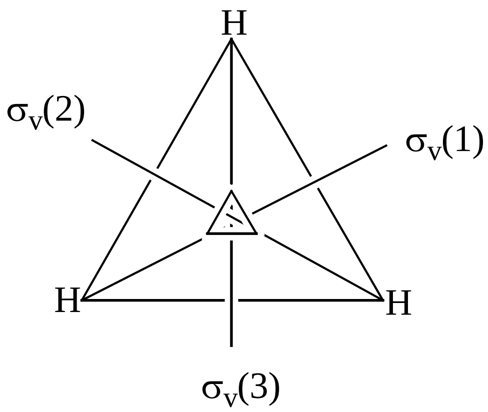
n 为奇数：$S_n, S_n^2, S_n^3, \ldots, S_n^n = C_n^n\sigma_h^n = \sigma_h$，

$S_n^{n+1}, S_n^{n+2}, S_n^{n+3}, \ldots, S_n^{2n} = E$. (2n 个操作)

2 等价对称元素

若一个对称元素 A 被一个操作变为元素 B,这一操作是由第三个元素 X 所生成的，当然可以用 X^{-1} 把 B 变回 A. A 和 B 两个元素称为等价.

例如： NH_3 分子：对称元素：{C_3，$\sigma_v(1)$，$\sigma_v(2)$，$\sigma_v(3)$}



$C_3\,\sigma_v(1) = \sigma_v(2),\ C_3C_3\,\sigma_v(1) = C_3^{\,2}\,\sigma_v(1) = \sigma_v(3)$

所以，三个对称面等价。

3 对称点群

分子点群：对称操作的完全集合构成的群——对称点群。

例 1： $G = \{ \sigma_v, \sigma_v^{\,2} = E\}$ FONO: C_s 点群

单位元: E; 封闭性. $\sigma_v\sigma_v = \sigma_v^{\,2} = E,\ \sigma_vE = \sigma_v$

逆元素. $\sigma_v^{-1} = \sigma_v$

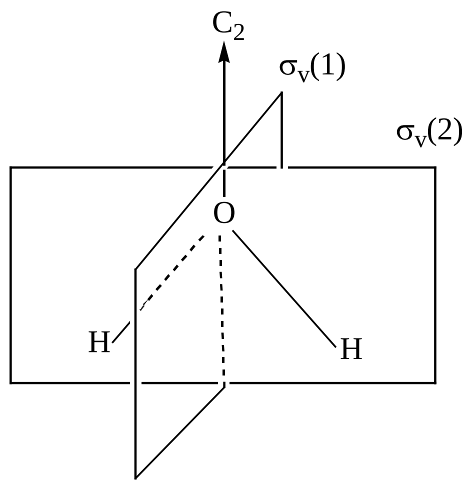
例 2： $G = \{E, C_2, \sigma_v(1), \sigma_v(2)\}$ H_2O： C_{2V} 点群

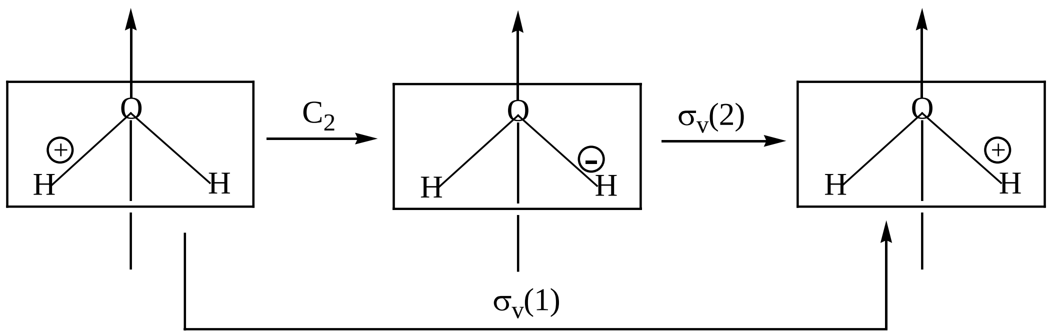
单位元: E

封闭性. $\sigma_v(1)\,C_2 = C_2\,\sigma_v(1) = \sigma_v(2),\ \sigma_v(1)\,\sigma_v(2) = C_2$

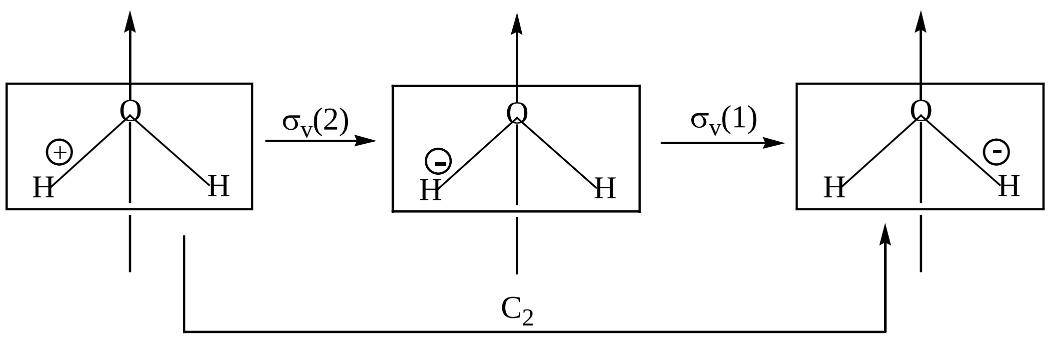
逆元素: $C_2^{-1} = C_2,\ \sigma_v^{-1} = \sigma_v$

结合律. $\{C_2\,\sigma_v(1)\}\,\sigma_v(2) = C_2\,\{\sigma_v(1)\,\sigma_v(2)\}$



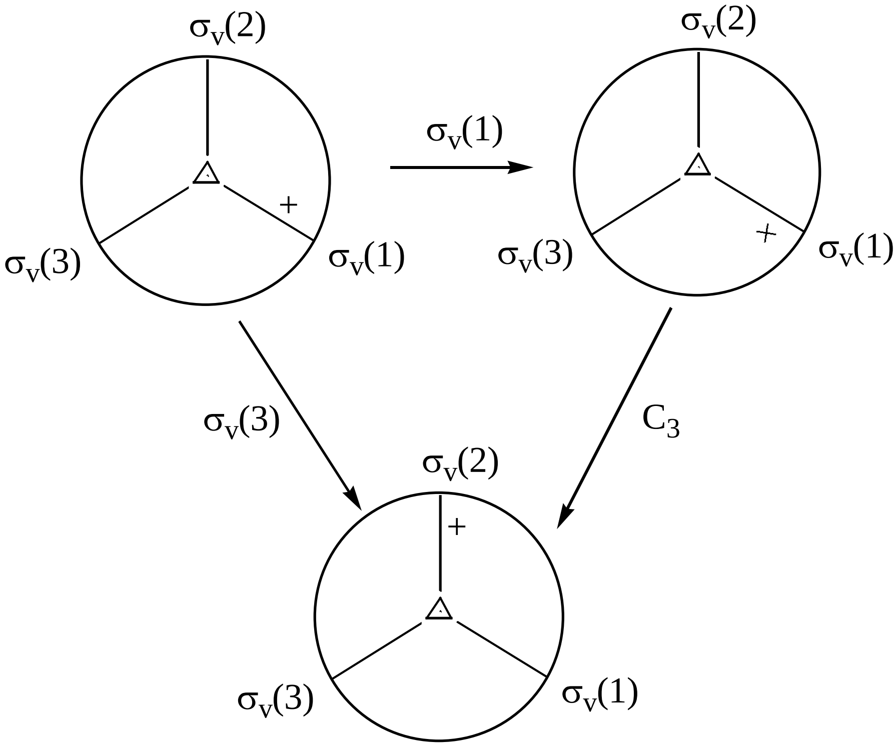


$$C_2\,\sigma_v(2) = \sigma_v(2)\,C_2 = \sigma_v(1)$$



$$\sigma_v(1)\,\sigma_v(2) = \sigma_v(2)\,\sigma_v(1) = C_2$$

例 3： $G = \{E, C_3, C_3^2, \sigma_v(1), \sigma_v(2), \sigma_v(3)\}$　NH_3： C_{3V} 点群

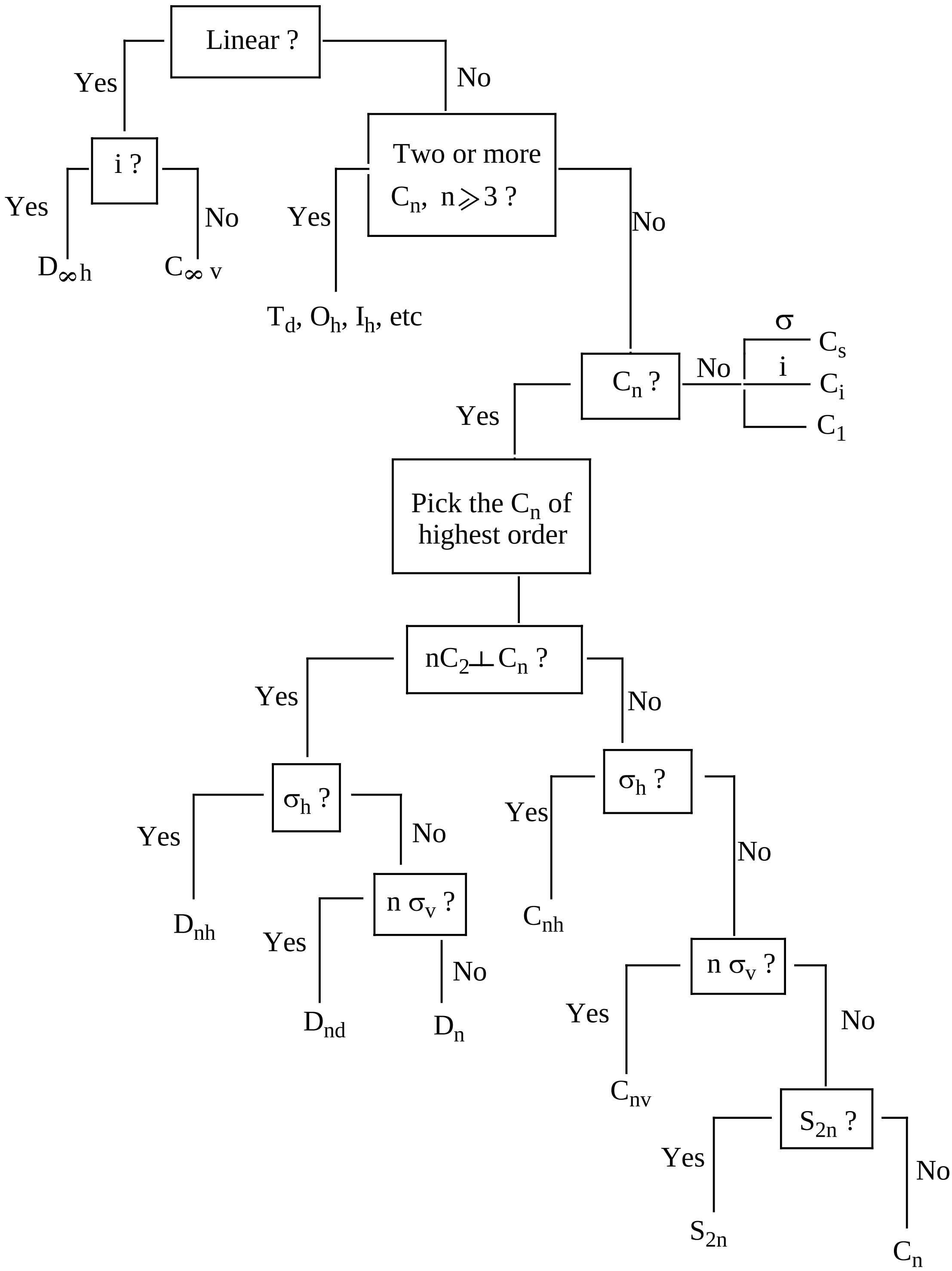


$C_3\sigma_v(1) = \sigma_v(1)$　　$\sigma_v(1)C_3 = \sigma_v(3)$　…

C_{3V}	E	C_3	C_3^2	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(3)$
E	E	C_3	C_3^2	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(3)$
C_3	C_3	C_3^2	E	$\sigma_v(3)$	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(2)$
C_3^2	C_3^2	E	C_3	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(3)$	$\sigma_v(1)$
$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(3)$	E	C_3	C_3^2
$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(3)$	$\sigma_v(1)$	C_3^2	E	C_3
$\sigma_v(3)$	$\sigma_v(3)$	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(2)$	C_3	C_3^2	E

循环子群： $H = \{E, C_3, C_3^2\}$

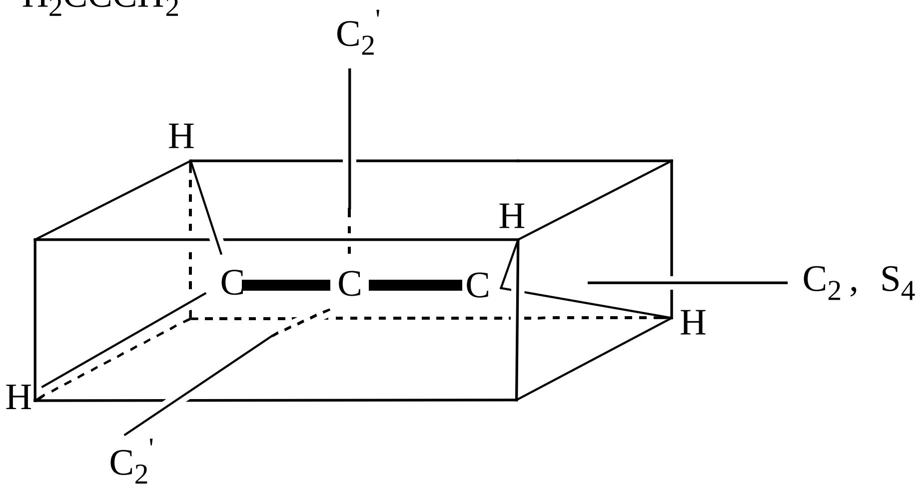
4 分子对称性的分类

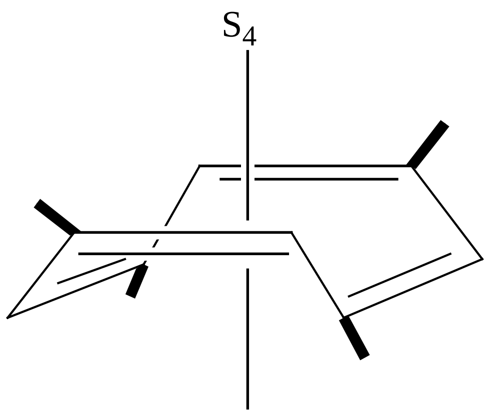


How to determine the point group of a molecule

5 实例

H_2CCCH_2





1,3,5,7-四甲基环辛四稀

丙二稀：D_{2d}; 1,3,5,7-四甲基环辛四稀：S_4.

6 对称操作的类

C_{3V} **点群**

类: (i) E; (ii) C_3， C_3^2. 记为：2 C_3

$$\sigma_v(1)^{-1} C_3 \sigma_v(1) = \sigma_v(1) C_3 \sigma_v(1) = C_3^2$$

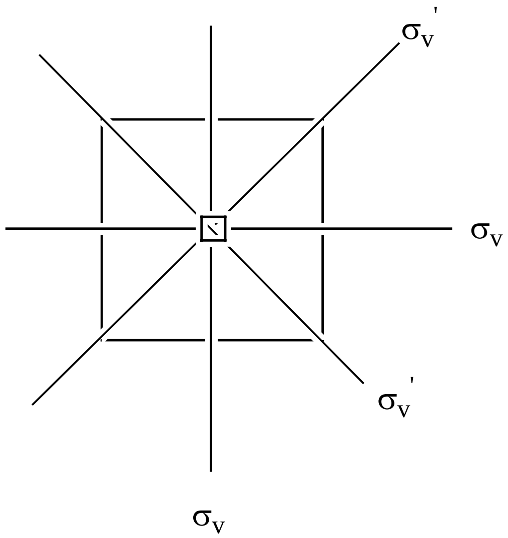
(iii) $\sigma_v(1), \sigma_v(2), \sigma_v(3)$. 记为：$3\sigma_v$

$$C_3^{-1} \sigma_v(1) C_3 = C_3^2 \sigma_v(1) C_3 = \sigma_v(3)$$

$$C_3^{-1} \sigma_v(1) C_3^2 = C_3 \sigma_v(1) C_3^2 = \sigma_v(2)$$

(1) 反演. i 自成一类。

(2) 反映. σ_h 自成一类; $n\sigma_v$ 一类；$n\sigma_v'$ 或 $n\sigma_d$ 为一类。



(3) 真转轴. 在循环群中，$C_n, C_n^2, \ldots, C_n^{n-1}$ 的每一个自成一类。在其它较高对称性群中，C_n^m 和 C_n^{n-m} 应列入同一类。如

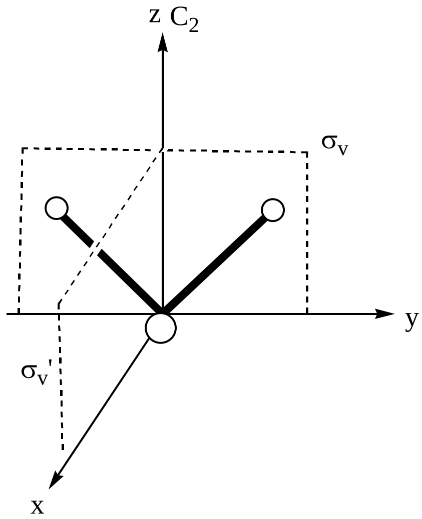
旧符号	新符号
$C_6^m \begin{cases} C_6,\ C_6^5 \\ C_6^2 = C_3,\ C_6^4 = C_3^2 \\ C_6^3 = C_2 \end{cases}$	$\begin{matrix} 2C_6 \\ 2C_3 \\ C_2 \end{matrix}$

C3v	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
E			
$2C_3$			
$3\sigma_v$			

6.3 群的表示

1 群的表示矩阵

C_{2V} 点群



选择 x, y, z 为基 — 三维表示.

在对称操作下，点的变换

$$\hat{E}(x,y,z)=(x,y,z)\,,\qquad \hat{C}_2(x,y,z)=(-x,-y,z)$$

$$\hat{\sigma}_v(x,y,z)=(-x,y,z)\qquad \hat{\sigma}_v'(x,y,z)=(x,-y,z)$$

或

$$\hat{E}\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}$$

$$\hat{C}_2\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-x\\-y\\z\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}$$

$$\hat{\sigma}_v\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}x\\-y\\z\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}$$

$$\hat{\sigma}_v'\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-x\\y\\z\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}$$

所以, 对应的变换矩阵

$$E:\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}\qquad C_2:\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$$

$$\sigma_v:\begin{pmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{pmatrix}\qquad \sigma_v':\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$$

可以证明，矩阵满足群的乘法表

C_{2V}	E	C_2	σ_v	σ_v'
E	E	C_2	σ_v	σ_v'
C_2	C_2	E	σ_v'	σ_v
σ_v	σ_v	σ_v'	E	C_2
σ_v'	σ_v'	σ_v	C_2	E

$$\hat{\sigma}_v \hat{C}_2 = \hat{\sigma}_v'$$

$$\sigma_v C_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \sigma_v$$

即，对称操作与表示矩阵存在一一对应关系。

$$\hat{A} \Leftrightarrow A$$

$$\hat{A}^{-1} \leftrightarrow A^{-1}$$

$$\hat{A}\hat{B} \Leftrightarrow AB$$

$$\hat{E} \leftrightarrow E$$

因此，对应的表示矩阵构成一个群，这个矩阵群就叫做群的一个矩阵表示(三维表示)。

选取不同的基，将得到不同的表示。

一维表示

	E	C_2	σ_v	σ_v'
z	1	1	1	1
x	1	-1	1	-1
y	1	-1	-1	1

2 可约表示与不可约表示

设矩阵完全集 E, A, B, C, D, …, 构成一个群的表示. 若对每一个矩阵进行相同的相似变换，得到新的矩阵组也是群的一个表示。

$$E' = F^{-1}EF$$
$$A' = F^{-1}AF$$
$$B' = F^{-1}BF$$
$$\cdots$$

$$A'B' = (F^{-1}AF)(F^{-1}BF) = F^{-1}A(FF^{-1})BF$$
$$= F^{-1}ABF = F^{-1}DF = D'$$

若相似变换使所有的矩阵按同样的方式块对角化，例如

$$A' = F^{-1}AF = \begin{pmatrix} A'_1 & & & \\ & A'_2 & & \\ & & A'_3 & \\ & & & \ddots \end{pmatrix}$$

$$B' = F^{-1}BF = \begin{pmatrix} B'_1 & & & \\ & B'_2 & & \\ & & B'_3 & \\ & & & \ddots \end{pmatrix}$$

$\cdots$

由矩阵乘法有

$$A'_1 B'_1 = D'_1$$
$$A'_2 B'_2 = D'_2$$
$$A'_3 B'_3 = D'_3$$
$$\cdots$$

由此可见各组矩阵

$$E_1', A_1', B_1', C_1', \ldots$$

$E_2', A_2', B_2', C_2', \ldots$

$E_3', A_3', B_3', C_3', \ldots$

本身都是一个群的表示。于是我们称矩阵完全集{E, A, B, …}为可约表示。

如果找不到相似变换对群的表示矩阵按上述方式约化，这一表示称为不可约表示。

6.4 群表示的特征标理论

1 特征标

$$\chi_i(R) = tr\Gamma_i(R) = \sum_\mu \Gamma_i(R)_{\mu\mu} \qquad (6.1)$$

例如

E: $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ $\qquad$ C_2: $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

$\chi(E) = 3$ $\qquad$ $\chi(C_2) = -1$

2 不可约表示的性质

(a) 群的不可约表示的维数平方和等于群的阶。

$$\sum l_i^2 = l_1^2 + l_2^2 + \cdots = h \qquad (6.2)$$

(b) 不可约表示的特征标平方和等于 h.

$$\sum_R [\chi_i(R)]^2 = h \qquad (6.3)$$

(c) 由两个不同的不可约表示的特征标作为分量的向量正交。

$$\sum_R \chi_i(R)\chi_j(R)=0 \quad if \quad i\neq j \qquad (6.4)$$

(d) 在一个给定表示中所有属于同一类操作矩阵的特征标恒等。

$$\chi_i(R)=\chi_i(X^{-1}RX) \qquad (6.5)$$

(e) 群的不可约表示的数目等于群中类的数目。

3 特征标表

	E	A	B	C	…
Γ_i	$\chi_i(E)$	$\chi_i(A)$	$\chi_i(B)$	$\chi_i(C)$	…

a) C_{2V} 点群

C_{2V} 点群有四类元素，故有四个不可约表示，即有

$$\sum l_i^2 = l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + l_4^2 = h = 4$$

所以，四个不可约表示均为一维表示，即

$$l_1 = l_2 = l_3 = l_4 = 1$$

所有的群都有一个一维的全对称表示，即它的特征标全等于 1。

C_{2V}	E	C_2	σ_v	σ_v'
Γ_1	1	1	1	1
Γ_2	1	-1	-1	1
Γ_3	1	-1	1	-1
Γ_4	1	1	-1	-1

(b) C_{3V} 点群

类：E; $2C_3$; $3\sigma_v$

故

$$l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 = 6$$

不可约表示的维数：$l_1 = 1$, $l_2 = 1$， $l_3 = 2$.

C_{3V}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1
Γ_2	2	-1	0

完整的特征标表包括四个部分

C_{3V}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	x^2+y^2, Z^2
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	(x, y) (R_x, R_y)	(x^2-y^2, xy)(xz,yz)
II	I			III	IV

C_{2V}	E	C_2	σ_v	σ_v'		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
B_2	1	-1	-1	1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
A_2	1	1	-1	-1	y, R_x	yz

不可约表示的符号意义

（1） 一维：A & B; 二维：E; 三维：T（或 F）

（2） 对于绕主轴 C_n 转动 $2\pi/n$, 对称的一维表示($\chi(C_n)=1$)用 A 标记，反之用 B.

（3） 下标 1 和 2 通常附加到 A 或 B 上，用来分别标志它们对于垂直于主轴的 C_2 是对称的或反对称的，如果没有这种 C_2 对称轴时，标志对于垂直对称面是对称的或反对称的。

（4） 一撇和两撇附加在所有字母上，用来指出它们对于 σ_h 是对称的或反对称的。

（5） 存在反演中心的群中，下标 g 和 u 标记对反演是对称的或反对称的。

（6）…

6.5 可约表示的约化

1 不可约表示的数目

$$a_i = \frac{1}{h}\sum_R \chi(R)\chi_i(R) \tag{6.6}$$

例 1

C_{3V}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0
Γ_a	5	2	-1
Γ_b	7	1	-3

利用(6.6)，对于Γ_a 有

$$a_{A_1} = \frac{1}{6}[1\times5+2\times1\times2+3\times1\times(-1)]=1$$

$$a_{A_2} = \frac{1}{6}[1\times5+2\times1\times2+3\times(-1)\times(-1)]=2$$

$$a_{E} = \frac{1}{6}[2\times5+2\times(-1)\times2+3\times0\times(-1)]=1$$

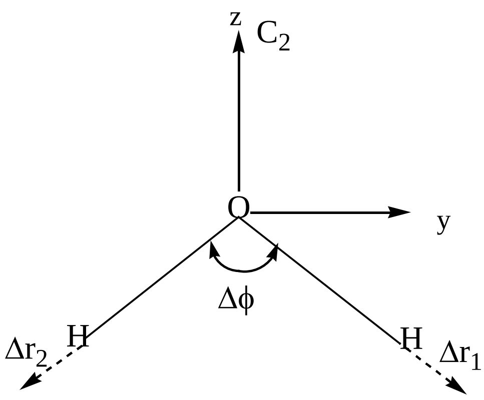
即

$$\Gamma_a = A_1 + 2A_2 + E$$

类似地，

$$\Gamma_b = 3A_2 + 2E$$

例 2　以水分子三个内坐标的位移矢量为基，够造 C_{2V} 的表示并将其约化。



$$E\begin{pmatrix}\Delta\phi\\ \Delta r_1\\ \Delta r_2\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\Delta\phi\\ \Delta r_1\\ \Delta r_2\end{pmatrix},\qquad \chi(E)=3$$

$$C_2\begin{pmatrix}\Delta\phi\\ \Delta r_1\\ \Delta r_2\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\Delta\phi\\ \Delta r_2\\ \Delta r_1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&1\\0&1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\Delta\phi\\ \Delta r_1\\ \Delta r_2\end{pmatrix},\quad \chi(E)=1$$

$$\sigma_v(zy)\begin{pmatrix}\Delta\phi\\ \Delta r_1\\ \Delta r_2\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\Delta\phi\\ \Delta r_1\\ \Delta r_2\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\Delta\phi\\ \Delta r_1\\ \Delta r_2\end{pmatrix},\quad \chi(E)=3$$

$$\sigma_v(zx)\begin{pmatrix}\Delta\phi\\ \Delta r_1\\ \Delta r_2\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\Delta\phi\\ \Delta r_2\\ \Delta r_1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&1\\0&1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\Delta\phi\\ \Delta r_1\\ \Delta r_2\end{pmatrix},\quad \chi(E)=1$$

C_{2V}	E	C_2	σ_v	σ_v'		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
B_2	1	-1	-1	1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
A_2	1	1	-1	-1	y, R_x	yz
$\Gamma_{r1r2\phi}$	3	1	3	1		

$$a_{A_1}=\frac{1}{4}[1\times3+1\times1+1\times3+1\times1]=2$$

$$a_{B_2}=\frac{1}{4}[1\times3+(-1)\times1+(-1)\times3+1\times1]=0$$

$$a_{B_1}=\frac{1}{4}[1\times3+(-1)\times1+1\times3+(-1)\times1]=1$$

$$a_{A_2}=\frac{1}{4}[1\times3+1\times1+(-1)\times3+(-1)\times1]=0$$

$$\Gamma_{\Delta r_1\Delta r_2\Delta\phi}=2A_1+B_1$$

6.6 群论和量子力学

1 直积 (Direct product)

设 R 是一个分子对称群中的操作，$X_1, X_2, \ldots, X_m$ 和 $Y_1, Y_2, \ldots, Y_n$ 是两组函数，它们是群表示的基，即

$$R\begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \vdots \\ X_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1m} \\ x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2m} \\ & & \cdots & \\ x_{m1} & x_{m2} & \cdots & x_{mm} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \vdots \\ X_m \end{pmatrix}$$

$$R\begin{pmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \vdots \\ Y_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y_{11} & y_{12} & \cdots & y_{1n} \\ y_{21} & y_{22} & \cdots & y_{2n} \\ & & \cdots & \\ y_{n1} & y_{n2} & \cdots & y_{nn} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \vdots \\ Y_n \end{pmatrix}$$

或

$$RX_i = \sum_{j=1}^{m} x_{ij} X_j$$

$$RY_k = \sum_{l=1}^{n} y_{kl} Y_l$$

下式也成立

$$R(X_i Y_k) = RX_i RY_k = \sum_{j=1}^{m}\sum_{l=1}^{n} x_{ij} y_{kl} X_j Y_l$$

$$= \sum_{j=1}^{m}\sum_{l=1}^{n} z_{ik,jl} X_j Y_l \qquad (6.7)$$

X_iY_k称为 X_i和 Y_k的直积的一组函数，也构成群表示的基。

$z_{ik,jl}$ 是 $(mn) \times (mn)$阶矩阵 Z 的元素。

定理： 直积表示的特征标等于单个函数集合作为基表示的特征标的乘积。

$$\chi_Z(R) = \chi_X(R)\chi_Y(R) \quad (6.8)$$

C_{4V}	E	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_1	1	1	-1	1	-1
B_2	1	1	-1	-1	1
E	2	-2	0	0	0
A_1A_2	1	1	1	-1	-1
B_1E	2	-2	0	0	0
E^2	4	4	0	0	0

这些直积表示可约化：

$A_1A_2 = A_2 \qquad B_1E = E$

$E\otimes E = E^2 = A_1 + A_2 + B_1 + B_2$

结论：

只有当不可约表示 Γ_A =不可约表示Γ_B时，直积表示Γ_{AB}中才包含全对称表示。

2 非零矩阵元的判断

$$\overline{E} = \frac{\int \Psi_i \hat{H} \Psi_j d\tau}{\int \Psi_i \Psi_j d\tau} \qquad (6.9)$$

Hamilton 算符对分子对称点群的所有操作是全对称的， 所以，只有当Ψ_i和Ψ_j属于分子点群的同一不可约表示时，能量积分可能不为零。

光谱跃迁几率

$$h\upsilon = E_i - E_j$$

IR

$$I \propto \int \Psi_i \mu \Psi_j d\tau \qquad (6.10)$$

$$\mu = \sum_i e_i x_i + \sum_i e_i y_i + \sum_i e_i z_i \qquad (6.11)$$

$$\begin{aligned} I_x &\propto \int \Psi_i x \Psi_j d\tau \\ I_y &\propto \int \Psi_i y \Psi_j d\tau \\ I_z &\propto \int \Psi_i z \Psi_j d\tau \end{aligned} \qquad (6.12)$$

若所研究的两个态的表示直积是或包含一个 x, y 或 z 分别所属的不可约表示，则电偶极矩跃迁是允许。

Raman 散射至少需要一个非零的下列积分

$$\int \Psi_v^0 P \Psi_v^j d\tau \qquad (6.13)$$

式中 P 是一二元函数

$$P = f(\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}, \cdots) \qquad (6.14)$$

Ψ_v^0属于全对称的表示，如果所包含的这个正则方式Ψ_v^j与分子的饿极化率张量的一个或多个分量（α_{xx}, α_{yy}, …）是属于相同的表示，则这个基频跃迁是拉曼活性的。

特征标表的应用

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2'	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x, y)	(x^2-y^2, xy)
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1		
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x,R_y)	(xz, yz)

D_{3h} 对称的分子：

Only Raman-active: A_1' , E''

Only IR-active: A_2''

Raman & IR-active: E'

CO_3^{2-} :

$\nu_1(A_1')$: Raman-active

$\nu_2(A_2'')$: IR-active

$\nu_3(E')$, $\nu_4(E')$: Raman & IR-active

3 投影算符 (Project operator)

$$\hat{P}_{st}^{(j)} = \frac{l_j}{h}\sum_R [\Gamma(R)_{st}^{(j)}]^* \hat{R} \qquad (6.15)$$

$$\hat{P}^{(j)} = \frac{l_j}{h}\sum_R \chi^{(j)} \hat{R} \qquad (6.16)$$

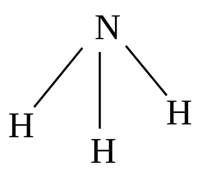
h: 群的阶； l_i: 不可约表示 j 的维数。

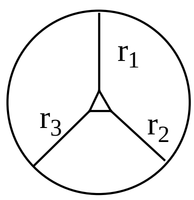
例子． 讨论 NH_3 （C_{3V}）三个键伸缩内坐标对分子振动的贡献。

C_{3V}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	x^2+y^2, Z^2
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	(x, y) (R_x, R_y)	(x^2-y^2, xy)(xz,yz)
Γ	3	0	1		

$\Gamma = A_1 + E$

Γ





$$E\begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \end{pmatrix}, \qquad \chi_E = 3$$

$$C_3\begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_3 \\ r_1 \\ r_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \end{pmatrix}, \qquad \chi_{C_3} = 0$$

$$\sigma_V\begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_1 \\ r_3 \\ r_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \end{pmatrix}, \qquad \chi_\sigma = 1$$

只有在对称操作下不动的坐标对特征标有贡献。

投影算符作用到任一坐标有：

$$\Gamma^{A_1} r_1 = \frac{1}{6}[r_1 + r_2 + r_3 + r_1 + r_2 + r_3] = \frac{1}{3}(r_1 + r_2 + r_3) = S_1$$

$$\Gamma^{E} r_1 = \frac{2}{6}[2r_1 - r_2 - r_3] = \frac{1}{3}(2r_1 - r_2 - r_3) = S_2$$

类似地，我们可获得 E 表示的另外一个对成性匹配的坐标

$$S_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(r_2 - r_3)$$